

VYUŽITÍ AKUMULACE DUSITANŮ PŘI BIOLOGICKÉM ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

PAVEL ŠVEHLA^a, PAVEL JENÍČEK^b, JAN HABART^a, ALEŠ HANČA^a a JINDŘICH ČERNÝ^a

^a Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská universita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, ^b Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
svehla@af.czu.cz

Došlo 30.6.06, přijato 12.12.06.

Klíčová slova: čištění odpadních vod, odstraňování dusíku, akumulace dusitanů, nitritace, denitritace, kalová voda

Obsah

1. Úvod
 - 1.1. Postupy vedoucí ke snížení koncentrace dusíku v odpadní vodě
 - 1.2. Kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu
2. Nitritace/denitritace – biologický postup vedoucí ke snížení koncentrace dusíku založený na akumulaci dusitanů
3. Nitritace/denitritace – výsledky testů s kalovou vodou
 - 3.1. Akumulace dusitanů při nitrifikaci kalové vody
 - 3.2. Denitritace – převedení dusitanového dusíku na plynný dusík N₂
4. Závěr

1. Úvod

Jednou z hlavních priorit při čištění odpadních vod v čistírnách odpadních vod (ČOV) je odstranit z čištěné vody s maximální možnou účinností sloučeniny dusíku. Přísun dusíku do přírodních vod je nežádoucí z několika důvodů. Sloučeniny dusíku se společně s dalšími nutrienty (především fosforem) podílejí na eutrofizaci povrchových vod a umožňují tak v mnoha případech nadměrný růst zelených organismů¹. Při vysokých koncentracích amoniakálního dusíku v přírodních vodách hrozí nebezpečí poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku, neboť dochází k jeho spotřebě v důsledku průběhu přirozené nitrifikace, tedy biochemické oxidace amoniakálního dusíku za aerobních podmínek na dusičnany². Amoniakální dusík navíc působí (především při vyšších hodnotách pH, při kterých roste zastoupení

nedisociovaného NH₃) toxicky na ryby i další vodní organismy¹.

1.1. Postupy vedoucí ke snížení koncentrace dusíku v odpadní vodě

Převažující formou výskytu dusíku v odpadních vodách je amoniakální dusík (N-amon). Postupy odstraňování N-amon z odpadních vod můžeme rozdělit na dvě základní skupiny: na postupy fyzikálně-chemické a postupy biologické. Mezi běžné fyzikálně-chemické postupy vedoucí k významnému snížení koncentrace amoniakálního dusíku v odpadních vodách s vysokou koncentrací N-amon patří stripování amoniaku^{3,4}, srážení s hořečnatými ionty^{2,5}, iontová výměna či oddestilování z alkalického prostředí². V literatuře je možno nalézt i zmínky o možnosti odstraňování N-amon z odpadní vody membránovou technologií⁶ a sorpcí na přírodním zeolitu⁷.

Fyzikálně-chemické postupy

Fyzikálně-chemické postupy jsou zpravidla spojeny s dávkováním různých chemických činidel, což je fakt, který způsobuje významný nárůst provozních nákladů spojených s procesem čištění. Navíc ve většině případů dochází ke vnášení cizorodých chemických látek do zpracovávané vody. Z těchto důvodů jsou v současné době nejprogresivnější variantou čištění odpadních vod za účelem odstranění N-amon biologické postupy.

Biologické postupy

Tradiční biologický postup odstraňování dusíku z odpadních vod spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na plynný dusík (denitrifikace)². Nitrifikace probíhá ve dvou stupních. V prvním (proces je nazýván nitritace) se N-amon oxiduje na dusitany s využitím činnosti bakterií rodů *Nitrosomonas* a *Nitrosococcus*, β -proteobakterií oxidujících amoniak a dalších mikroorganismů. Ve druhém (proces označujeme jako nitrataci) jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy rodů *Nitrobacter*, *Nitrospira* aj.^{2,8}. Obě skupiny mikroorganismů (nitritační i nitratační) jsou litotrofní, což znamená, že jako zdroj uhlíku nepotřebují organické látky. Důležitým faktem je, že nitrifikační bakterie patří mezi aerobní organismy, které jako akceptor elektronů při oxidaci amoniakálního a dusitanového dusíku využívají kyslík. Ten musí být v čištěné vodě v dostatečné míře přítomen. Za denitrifikaci jsou odpovědné bakterie rodů *Micrococcus*, *Pseudomonas* atd.². Vzhledem k tomu, že se jedná o organotrofní mikroorganismy, potřebují ke svému životu jako zdroj uhlíku organické látky, které musejí být pro jejich optimální činnost v čištěné vodě v dostatečném množství

přítomny. Denitrifikačním organismům vyhovují tzv. anoxické podmínky, při kterých ve vodním prostředí není přítomen rozpuštěný kyslík. Pro oxidaci organických látek využívají tyto mikroorganismy jako akceptor elektronů dusičnanový, popř. dusitanový dusík⁹.

V některých případech je zpracování odpadní vody postupem nitrifikace/denitrifikace významně komplikováno složením čištěné vody. Tento problém je velice aktuální mimo jiné u odpadních vod s vysokou koncentrací N-amon a s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N (CHSK = chemická spotřeba kyslíku), tedy u vod s relativně nízkou koncentrací organických látek oproti koncentraci anorganického dusíku.

Nízké koncentrace CHSK v odpadní vodě jsou při vysokých koncentracích N-amon příznivé pro průběh nitrifikace, neumožňují však účinný průběh denitrifikace z důvodu nedostatku organického substrátu. Vysoké koncentrace amoniakálního dusíku navíc často vedou k ovlivnění průběhu nitrifikace, v mnohých případech je možno zaznamenat akumulaci dusitanů^{10,11} a jejich následné převedení na dusičnany bývá problematické. Z těchto důvodů je v poslední době velký zájem o nové, netradiční biologické metody, které využívají právě hromadění dusitanů během nitrifikace odpadní vody.

1.2. Kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu

Typickým příkladem odpadní vody s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N je kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ČOV^{4,12}. Kalová voda je na ČOV zpravidla vrácena k čištění před primární (mechanický), popř. před sekundární (biologický) stupeň čištění odpadní vody. Vysoká koncentrace N-amon a nízký poměr CHSK/N v kalové vodě se může významnou měrou podílet na problémech s dodržováním koncentračních limitů dusíkatých látek na odtoku z ČOV, jejichž hodnoty se v posledních letech výrazně zpřísnily v důsledku implementace evropské legislativy do legislativy ČR (cit.¹³). Problémy s účinností odstraňování dusíkatého znečištění na ČOV spojené s kalovou vodou je však možno poměrně elegantně řešit jejím samostatným předčištěním, které má za cíl odstranit z ní významnou část amoniakálního dusíku a teprve potom ji vypouštět do hlavní linky čištění odpadní vody^{10,11,14–20}. Perspektivní variantou pro oddělené čištění kalové vody jsou právě biochemické postupy založené na akumulaci dusitanů.

2. Nitritace/denitritace – biologický postup vedoucí ke snížení koncentrace dusíku založený na akumulaci dusitanů

Tento postup vychází z odstraňování dusíku nitrifikací a denitrifikací. Princip procesu nitritace/denitritace spočívá v tom, že biochemická oxidace N-amon je řízena tak,

aby jejím produktem byly pouze dusitany, aniž by docházelo k jejich další oxidaci na dusičnany. Poté následuje redukce dusitanového dusíku na dusík elementární. Výhody tohoto procesu jsou zřejmé, porovnáme-li stechiometrické rovnice popisující procesy nitritace/denitritace a nitrifikace/denitrifikace:

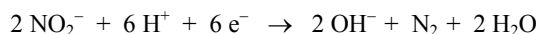
Nitritace:



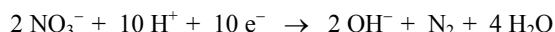
Nitrifikace:



Denitritace:



Denitrifikace:



Z těchto rovnic vyplývá, že při ideálně provozovaném procesu nitritace/denitritace lze v průběhu nitritace ušetřit až 25 % potřebného množství kyslíku²¹, který bývá při biologickém čištění odpadních vod dodáván zpravidla ve formě tlakového vzduchu. Výhoda denitritace oproti obvyklé denitrifikaci spočívá v úspoře až 40 % organického substrátu²¹. V chemických rovnicích denitritace a denitrifikace jsou organické látky reprezentovány elektrony (e^-), které jakožto oxidující se látky během procesu odevzdávají. Úspora organického substrátu je významná právě při čištění odpadních vod s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N, při jejichž zpracování tradičním postupem nitrifikace/denitrifikace je organický substrát deficitní. V případě využití externího zdroje substrátu (např. methanolu) je tedy možno významným způsobem snížit náklady na jeho pořízení.

3. Nitritace/denitritace – výsledky testů s kalovou vodou

Dlouhodobé testy zaměřené na studium procesu nitritace/denitritace při odděleném zpracování kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu probíhají v laboratorním měřítku od srpna roku 2000 na Ústavu technologie vody a prostředí na VŠCHT v Praze a na Katedře agrochemie a výživy rostlin na ČZU v Praze.

Laboratorní model se skládá ze dvou reaktorů, přičemž objem každého reaktoru činí 1,5 l. V prvním (provzdušňovaném) reaktoru probíhá nitritace, ve druhém (mechanicky promíchávaném) denitritace. Jako organický substrát byl použit primární kal z ČOV, který vzniká při primárním čištění odpadních vod usazováním nerozpuštěných látek především organického původu v tzv. usazovacích nádržích. Průtok jednotlivými reaktory a přísun organického substrátu je zajištěn s využitím peristaltických čerpadel. Testovaná kalová voda obsahovala amoniakální dusík v koncentraci mezi 600 a 1500 mg l⁻¹. Pro inokulaci obou reaktorů potřebnou biomasou byl použit vratný aktivovaný kal z pražské ústřední čistírny odpadních vod (ÚČOV Praha).

Tabulka I

Koncentrace jednotlivých forem výskytu anorganického dusíku v nitrifikačním reaktoru během jeho zapracování

Počet dní testu	Koncentrace [mg l ⁻¹]		
	N-amon	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
7	429	9	30
13	546	79	26
17	604	325	8
21	469	611	9
24	498	561	8
28	531	577	10

Bylo zjištěno, že při zapracování nitrifikačního reaktoru je zapotřebí určité doby pro adaptaci biomasy na podmínky panující v reaktoru při zpracování kalové vody, jejíž složení je významně odlišné od složení běžné odpadní vody, kterou mikroorganismy zpracovávají v aktivačním systému na ÚČOV Praha. Doba potřebná pro adaptaci činí v daných podmínkách 2–4 týdny.

Koncentrace jednotlivých forem výskytu anorganického dusíku během zapracování nitrifikačního reaktoru jsou uvedeny v tabulce I. Koncentrace N-amon v surové kalové vodě se v tomto období pohybovala v rozmezí od 1050 do 1250 mg l⁻¹. Během prvních cca dvou týdnů byla významná část N-amon v reaktoru vystripována v důsledku vysokých hodnot pH (8,6–9,1) a intenzivní aerace. Z toho plynou relativně nízké koncentrace N-amon vyskytující se v tomto období v nitrifikačním reaktoru. Po zapracování reaktoru poklesla hodnota pH v důsledku činnosti nitrifikačních organismů¹ na cca 6,5. V těchto podmínkách již odvětrávání N-amon nebylo významné. Dalšího zvýšení účinnosti nitrifikace je možno dosáhnout regulací hodnoty pH v nitrifikačním reaktoru.

Koncentrace dusičnanového dusíku v nitrifikačním reaktoru byla velice nízká po celou dobu provozu systému. Proces denitrifikace probíhal při dostatečném množství dodávaného organického substrátu bez významných obtíží a dusitany v něm byly odstraňovány již od počátku jejich tvorby v nitrifikačním reaktoru.

3.1. Akumulace dusitanů při nitrifikaci kalové vody

Pokud má být odpadní voda zpracovávána za využití nitrifikace, je prvním hlavním cílem při zapracování systému získat biomasu, ve které bude převládat činnost nitrifikačních organismů nad činností organismů nitratačních. Při laboratorních testech prováděných na výše popsaném laboratorním modelu bylo akumulace dusitanů dosaženo během celého období provozu systému, aniž by bylo potřeba za tímto účelem do procesu jakkoliv významně zasahovat. Koncentrace N-NO₃⁻ nepřesahovaly 30 mg l⁻¹ při koncentraci N-NO₂⁻ řádově ve stovkách mg l⁻¹.

Existuje celá řada faktorů zmiňovaných v literatuře v souvislosti s potlačením činnosti nitratačních organismů

vyvolávajícím akumulaci dusitanů při nitrifikaci odpadních vod. Jejich využívání k cílené represii nitratace však vede zpravidla i k omezení využitelnosti postupu nitrifikace/denitrifikace.

Někteří autoři^{10,20} tvrdí, že akumulace dusitanů v systému je možno dosáhnout tím, že nitrifikační reaktor funguje jako chemostat a doba zdržení biomasy aktivovaného kalu v systému je totožná s dobou zdržení vstupující vody. Na tomto principu pracuje např. systém SHARON (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite), který je již v provozním měřítku využíván pro oddělené čištění kalové vody na některých ČOV v Nizozemí. Krátká doba zdržení aktivovaného kalu vede podle zastánců tohoto postupu k získání potřebného složení biomasy. Činnost pomalu rostoucích mikroorganismů provádějících biochemickou oxidaci dusitanů na dusičnany je do značné míry eliminována právě tímto faktorem.

Charakteristickým rysem nitrifikačního reaktoru našeho laboratorního modelu je naopak velice dlouhá doba zdržení kalu (z prvního stupně není odtahován přebytečný kal), produkce kalu je velmi nízká v důsledku malého množství odstraňovaných organických látek. I při těchto podmínkách byla tvorba dusičnanů v nitrifikačním reaktoru minimální a nepotvrdila se tak nutnost provozovat systém při velice krátké době zdržení biomasy. Pozitivním důsledkem tohoto uspořádání reaktoru je zabránění limitace zatížení reaktoru krátkou dobou zdržení nitrifikační biomasy, neboť lze předpokládat, že se zvyšováním zatížení reaktoru (a s tím souvisejícím zkracováním kontaktu organismů se substrátem i zkracováním času na množení mikroorganismů) by mikroorganismy v určitém momentě „přestaly stíhat“ amoniakální dusík odstraňovat.

Často diskutovanou otázkou je případný vliv koncentrace rozpuštěného kyslíku na potlačení nitratace. V literatuře převládá názor, že při nižších koncentracích rozpuštěného kyslíku dochází k inhibici činnosti mikroorganismů odpovědných za oxidaci dusitanů na dusičnany a k následné akumulaci dusitanů v systému^{17,22}. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v prvním stupni našeho laboratorního modelu se pohybovala v jednotlivých etapách provozu v rozmezí 0,2–8 mg l⁻¹ a i při vysokých koncentracích O₂ přibližujících se za dané teploty

rozpuštěnosti kyslíku ve vodě byly koncentrace dusičnanů velice nízké. Během provozu modelu se tak v daných podmínkách nepotvrdila nezbytnost limitované koncentrace rozpuštěného kyslíku pro potlačení procesu nitratace předpokládaná v literatuře. V nitrifikačním reaktoru je proto možno udržovat stabilně vysokou koncentraci rozpuštěného kyslíku, aniž by se tím snižoval poměr koncentrací N-NO_2^- a N-NO_3^- . To je velice důležité, neboť dostatečná koncentrace kyslíku je jedním z hlavních předpokladů nezbytných pro optimální průběh procesu nitrifikačního²³.

Dalším faktorem objevujícím se v literatuře v souvislosti se selekcí nitrifikačních organismů ve prospěch nitrifikačních bakterií je teplota. Autoři práce²⁴ např. předpokládají, že optimální teplotní rozmezí, při kterém jsou růstové rychlosti mikroorganismů oxidujících amoniakální dusík vyšší než růstové rychlosti organismů oxidujících dusitanový dusík, je mezi 30 až 36 °C. Z tohoto důvodu probíhá řada poloprovozních i provozních zařízení provádějících nitrifikační kalové vody na ČOV při teplotách 30 až 40 °C (cit.^{10,11}). Teplota 18–27 °C, při které byly naše testy prováděny, se ukázala jako vhodná pro dosažení účinné nitrifikační při minimální účinnosti nitratace. Nepotvrdila se tak nutnost provozovat systém při vyšších teplotách zmiňovaná často v literatuře a je možno předpokládat, že nitrifikační reaktor bude moci v reálných podmínkách díky vysoké teplotě kalové vody (anaerobní rozklad kalu v metanizačních nádržích probíhá zpravidla při teplotách v rozmezí 35–55 °C) pracovat ve většině případů bez vyhřívání i v zimních měsících, což může významným způsobem snížit provozní náklady spojené s procesem.

Podstatný vliv na složení nitrifikační biomasy a na to, zda je rychlost tvorby dusitanového dusíku při oxidaci amoniakálního dusíku vyšší než rychlost spotřeby dusitanového dusíku při jeho konverzi na dusičnanový dusík, může mít koncentrace amoniakálního a dusitanového dusíku v systému. Toxický účinek se předpokládá především u nedisociovaných forem výskytu (tj. u NH_3 a HNO_2), přičemž se uvádí, že nitrifikační organismy jsou vůči těmto vlivům podstatně citlivější než organismy nitrifikační^{21,25–27}. Koncentrace volného amoniaku a volné kyseliny dusité velice úzce souvisí s hodnotou pH v systému¹ a případný inhibiční vliv amoniakálního či dusitanového dusíku je proto nutno posuzovat se zřetelem na aktuální hodnotu pH. Autoři práce²⁸ ale tvrdí, že proces nitratace je inhibován kromě nedisociovaného NH_3 také zvýšeným výskytem disociovaného iontu NO_2^- . Nitrifikační reaktor našeho laboratorního modelu pracoval při hodnotách překračujících koncentrace jednotlivých forem výskytu dusíku uvedené ve výše uvedených citacích jako hodnoty způsobující inhibici činnosti nitrifikačních organismů.

Proces biochemické oxidace amoniakálního dusíku na dusitanový dusík je několikastupňovým dějem, během kterého vznikají určité meziprodukty²⁹. Autoři práce³⁰ uvádějí, že proces nitrifikační probíhá ve dvou fázích, přičemž amoniakální dusík je nejprve převáděn na hydroxylamin (NH_2OH), ze kterého následně vzniká

dusitanový iont. Z toho plyne, že během nitrifikační může v některých případech docházet k akumulaci hydroxylaminu v systému. Hydroxylamin může mít také významný inhibiční vliv na proces biochemické oxidace dusitanového dusíku na dusičnanový a jeho zvýšená koncentrace může proto vést k inhibici činnosti nitrifikačních organismů a následné akumulaci dusitanů během procesu³⁰. Výskyt meziproduktů procesu nitrifikační souvisí se zatížením nitrifikačního reaktoru dusíkem, neboť je možno předpokládat, že koncentrace těchto látek se bude zvyšovat společně se zvyšujícím se zatížením reaktoru dusíkem. Nitrifikační reaktor laboratorního modelu úspěšně pracoval při objemovém zatížení amoniakálním dusíkem pohybujícím se v rozsahu od 0,3 do 1,6 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$, což jsou hodnoty významně převyšující hodnoty v běžných aktivizačních systémech na mechanicko-biologických ČOV.

Na základě výše uvedených údajů lze předpokládat, že v daných podmínkách může být za akumulaci dusitanů v nitrifikačním reaktoru našeho laboratorního modelu zpracovávajícího kalovou vodu zodpovědná trojice faktorů: vysoká koncentrace amoniakálního dusíku (popř. jeho nedisociované formy N-NH_3), vysoká koncentrace dusitanového dusíku (popř. jeho nedisociované formy N-HNO_2) a vysoké zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem. Cílem dalších testů bylo proto posoudit vliv těchto faktorů na průběh procesu. Byl proveden jednorázový kinetický test, při kterém byla pokusům podrobena aktivizační směs (směs čištěné vody a aktivovaného kalu) pocházející z nitrifikačního reaktoru. Použitá biomasa byla tedy adaptovaná na prostředí nitrifikačního reaktoru. Test probíhal v odměrném válci, ve kterém byly zachovány stejné podmínky jako v původním reaktoru.

Z nitrifikačního reaktoru bylo odebráno 0,5 l aktivizační směsi. Koncentrace amoniakálního dusíku ve směsi byla velice nízká, přičemž zbývající amoniakální dusík byl velmi rychle po započítání testu převeden na dusitanový dusík. Proto byla za těchto podmínek vyloučena možnost inhibičního působení amoniakálního dusíku. Případný negativní vliv meziproduktů nitrifikační na průběh nitratace při vysokém zatížení byl v těchto podmínkách vyloučen, neboť do systému nepřicházela během testu surová kalová voda a k procesu nitrifikační tudíž nedocházelo.

Po dobu přibližně tři týdnů nedocházelo v systému k podstatným změnám, koncentrace dusičnanového dusíku nepřesahovala 50 mg l^{-1} . Po třech týdnech testu se však koncentrace dusičnanového dusíku v odměrném válci začala významně zvyšovat na úkor koncentrace dusitanového dusíku. Po dalších dvou týdnech byly již veškeré dusitany (cca 1200 $\text{mg l}^{-1} \text{N-NO}_2^-$) převedeny na dusičnany.

Koncentrace N-NO_2^- i hodnota pH v modelu byly v době provedení testu srovnatelné s hodnotami v odměrném válci, ve kterém test probíhal. Přestože vysoká koncentrace dusitanového dusíku má bezpochyby významný negativní vliv na aktivitu nitrifikačních organismů běžného aktivovaného kalu z ČOV^{25,28}, kinetický test jednoznačně prokázal, že nitrifikační organismy jsou po určitém čase schopny adaptace na velice vysoké koncentrace

Tabulka II

Závislost účinnosti odstranění dusitanového dusíku a jeho koncentrace v denitrizačním reaktoru na koncentračním poměru CHSK/N

Poměr CHSK/N [g g^{-1}]	Účinnost odstranění N-NO_2^- [%]	Koncentrace N-NO_2^- [mg l^{-1}]
3,99	64	219
5,16	78	138
6,49	94	28
7,35	100	0

N-NO_2^- a tento faktor tedy v daných podmínkách není pro docilení akumulace dusitanů v nitrizačním reaktoru rozhodující.

Vzhledem k průběhu provedeného testu je možno učinit závěr, že za akumulaci dusitanů v reaktoru je za daných podmínek odpovědná vysoká koncentrace N-amon (resp. nedisociovaného NH_3) a intenzivní průběh nitrifikace při vysokém zatížení nitrizačního reaktoru amoniakálním dusíkem. Z provedených testů není zatím možno určit, který z těchto dvou zmíněných faktorů je rozhodující. Posouzení vlivu těchto dvou faktorů na průběh procesu je cílem dalších experimentů.

3.2. Denitrifikace – převedení dusitanového dusíku na plynný dusík N_2

Laboratorní testy potvrdily možnost využít primární kal jako organický substrát pro denitrifikaci. Použití primárního kalu, který je na ČOV zpravidla k dispozici, může vést k významnému snížení provozních nákladů spojených s praktickou realizací systému nitrifikace/denitrifikace na ČOV, neboť využívání externích zdrojů organického substrátu, např. methanolu, který používají provozovatelé systému SHARON¹⁰, je spojeno s významnými finančními výdaji. Primární kal byl před dávkováním do modelu zbaven hrubých nerozpuštěných nečistot cezením, aby nedocházelo k problémům při jeho čerpání laboratorním peristaltickým čerpadlem. Jiné úpravy primárního kalu nebyly prováděny. Bylo zjištěno, že účinnost procesu denitrifikace je závislá za daných podmínek v podstatě pouze na množství a kvalitě použitého substrátu. Kvalitou substrátu je v tomto případě míněn především obsah snadno biologicky rozložitelných organických látek v primárním kalu. K úplnému odstranění dusitanů je zapotřebí dosáhnout poměru CHSK homogenizovaného primárního kalu a dusitanového dusíku na vstupu do denitrizačního reaktoru přibližně 7:1 g g^{-1} . Závislost účinnosti odstranění dusitanů a jejich koncentrace v denitrizačním reaktoru na koncentračním poměru CHSK primárního kalu a N-NO_2^- je zřejmá z hodnot uvedených v tabulce II. Poměr 7:1 g g^{-1} je ve srovnání s hodnotami uváděnými v literatuře^{10,31} při použití methanolu, popř. kyseliny octové, významně vyšší. Je však třeba si uvědomit, že zdaleka ne veškeré organické látky obsažené v primárním kalu a stanovené jako CHSK jsou biologicky rozložitelné a využitelné jako substrát pro denitrifikaci.

Regulací podmínek při provozu nitrizačního a denitrizačního reaktoru bylo dosaženo celkové účinnosti odstranění dusíku z kalové vody převyšující 90 % (cit.²³).

4. Závěr

Postup nitrifikace/denitrifikace je velice perspektivní variantou biologického odstraňování dusíku z odpadních vod s nízkou koncentrací organických látek obsahujících velké množství amoniakálního dusíku založenou na akumulaci dusitanů během nitrifikace. Dlouhodobý provoz laboratorního modelu simulujícího oddělené čištění kalové vody vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na velkých čistírnách odpadních vod prokázal, že potlačení nitrifikace a následné akumulace dusitanů je možno v daných podmínkách docílit bez větších obtíží. Využití vysoké koncentrace amoniakálního dusíku a vysokého zatížení nitrizačního reaktoru dusíkem jakožto faktorů podporujících akumulaci dusitanů navíc neznamená omezení průběhu nitrifikace nebo nárůst provozních nákladů spojených s procesem jako v případě využití dalších faktorů k cílené akumulaci dusitanů (krátká doba zdržení biomasy, vysoká teplota, limitovaná koncentrace kyslíku atd.). Postup se zdá být vhodnou variantou i pro čištění dalších typů odpadních vod s vysokými koncentracemi amoniakálního dusíku (kapalná fáze organického materiálu anaerobně zpracovaného v reaktorech bioplynových stanic, odpadní vody vznikající v různých odvětvích průmyslu atd.).

Vypracováno v rámci řešení výzkumného projektu podporovaného GA ČR 104/07/P037, v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046070901 a v rámci řešení vnitřního grantu FAPPZ ČZU číslo 21140/1312/21/3113 (IG 11./07).

LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
2. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL, Praha 1991.
3. Katehis D., Diyamandoglu V., Fillos J.: *Water Environ. Res.* 70, 231 (1998).
4. Teichgräber B., Stein A.: *Water Sci. Tech.* 30, 41 (1994).
5. Wu Q., Bishop P. L., Keener T. C., Stallard J., Stile

- L.: Water Sci. Tech. 44 (1), 161 (2001).
6. Malý J., Malá J., Tvarůžek P.: *Odpadní vody–Wastewater 2001, Mladá Boleslav, 15.–17. 5. 2001*. Conference proceedings (Wanner J., Sýkora V., ed.), str. 307.
 7. Pokorná E., Jeníček P.: *Anaerobie 2005, Klatovy, 29.–30. 9. 2005*. Sborník z konference (odborný garant Dohányos M.), str. 133.
 8. Benáková A., Hausner M., Müller E., Bartáček J., Wanner J., Wilderer P.: *Odpadní vody–Wastewater 2005, Teplice, 10.–12. 5. 2005*. Conference proceedings–full papers (Růžicková I., Koller M., Svojitka J., Wanner J., ed.), str. 73.
 9. Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M.: *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000, Brno 1998.
 10. van Kempen R., Mulder, J. W., Uijterlinde C. A., Loosdrecht M. C. M.: Water Sci. Tech. 44, 145 (2001).
 11. Fux Ch., Bohler M., Huber P., Brunner I., Siegrist H.: J. Biotechnol. 99, 295 (2002).
 12. Rosén B., Ullman A., Ragnarsson N.: Water Sci. Tech. 37, 17 (1998).
 13. *Nářízení vlády ČR č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do kanalizací a o citlivých oblastech*
 14. Jeníček P., Švehla P., Zabravská J., Dohányos M.: Water Sci. Tech. 49, 73 (2004).
 15. Teichgräber B: Water Sci. Tech. 28, 531 (1993).
 16. Barnes: J.CIWEM 14, 401 (2000).
 17. Mossakowska A., Reinius L.-G., Hultman B.: Water Environ. Res. 69, 1128 (1997).
 18. Slijkers A. O., Derwort N., Gomez J. L. C., Strous M., Kuenen J. G., Jetten M. S. M.: Water Res. 36, 2475 (2002).
 19. Helmer C., Tromm C., Hipen A., Rosenwinkel K. H., Seyfried C. F., Kunst S.: Water Sci. Tech. 43, 311 (2001).
 20. van Dongen U., Jetten M. S. M., van Loosdrecht M. C. M.: Water Sci. Tech. 44, 153 (2001).
 21. Abeling U., Seyfried C. F.: Water Sci. Tech. 26, 1007 (1992).
 22. Schmidt I., Slijkers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J. G., Jetten M. S. M., Strous M.: FEMS Microbiol. Rev. 27, 481 (2003).
 23. Švehla P., Jeníček P.: *Odpadové vody 2004, Tatranské Zruby, 20.–22.10. 2004*. Zborník z 3. konferencie s medzinárodnou účasťou (Bodík I., Hutňan M., ed.), str. 175.
 24. Ford D. L., Churchwell R. L., Kachtick J. W.: J. Water Poll. Contr. Fed. 52, 2726 (1980).
 25. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G.: J. Water Poll. Contr. Fed. 48, 835 (1976).
 26. Mauret M., Paul E., Puech-Costes E., Maurette M. T., Baptiste P.: Water Sci. Tech. 34, 245 (1996).
 27. Balmelle B., Nguyen K. M., Capdeville B., Cornier J. C. and Deguin A.: Water Sci. Tech. 26, 1017 (1992).
 28. Buday J., Drtil M., Hutňan M., Derco J.: Chem. Pap. 53, 379 (1999).
 29. Kunc F., Ottová V.: *Mikrobiologie pro posluchače studijního oboru technologie vody*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1998.
 30. Yang L., Alleman J. E.: Water Sci. Tech. 26, 997 (1992).
 31. Rahmani H., Rols J. L., Capdeville B., Cornier J. C., Deguin A.: Water Res. 29, 1745 (1995).
- P. Švehla^a, P. Jeníček^b, J. Habart^a, A. Hanč^a, and J. Černý^a** (^aDepartment of Agrochemistry and Plant Nutrition, Czech University of Agriculture, Prague, ^bDepartment of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **The Use of Accumulation of Nitrite in Biological Treatment of Wastewater**
- Purpose of review**
- Nitrogen compounds are important pollutants of waste water. A common method of nitrogen removal from waste water is biological nitrification/denitrification. The method is not applicable to all types of waste water. Very problematic is, for example, its application to waste water with a low COD/nitrogen concentration ratio. For this type of waste waters, the nitrification/denitrification method was developed, which is based on nitrite accumulation during nitrification. The method is a shortcut version of the nitrification/denitrification process. The nitrogen removal proceeds in this case through nitrite.
- Findings**
- The nitrification/denitrification method was tested on laboratory scale as an alternative to separate biological treatment of the sludge liquor formed in dewatering of digested sludge. No significant production of nitrate was observed in the laboratory model. The nitrate nitrogen concentration was lower than 30 mg l⁻¹ whereas the nitrite nitrogen concentration reached several hundreds of mg l⁻¹. As the carbon source for the denitrification process was used primary sludge from a waste water treatment plant, which led to a decrease in operating costs. Due to controlled conditions in the nitrification and denitrification reactors, the ammonia removal efficiency was higher than 90 %.
- Conclusions**
- The nitrification/denitrification process is a promising method of ammonia removal from waste waters with low COD/N concentration ratios. A high ammonia concentration and loading rate in the nitrification reactor are the important factors for nitrite accumulation, which is necessary for the process.